

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-062265

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

B01D 69/10

B01D 53/22

B01D 71/02

B01D 71/70

C04B 41/85

(21)Application number : 11-241714

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.08.1999

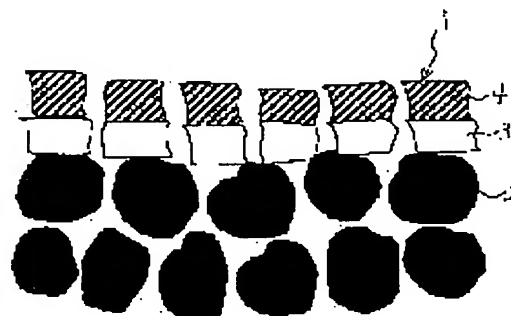
(72)Inventor : YUU YOSHIHIRO

(54) GAS SEPARATION FILTER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas separation filter suitable for separating and concentrating a perfluoro compound gas by selectively and efficiently permeating a specific gas except the perfluoro compound gas from a gaseous mixture containing the perfluoro compound gas and the producing method therefor.

SOLUTION: A gas separation filter 3 is obtained by applying to form an inorganic separation film 3 having many fine pores capable of selectively permeating and separating the specific gas except the perfluoro compound gas from the gaseous mixture containing the perfluoro compound gas and consisting essentially of silica on the surface of a ceramic porous supporting body 2 and the specific gas except the perfluoro compound gas is selectively and efficiently permeated and separated by using the gas separation filter 1 obtained by applying to form a corrosion resistant protective film 4 on the surface of the inorganic separation film 3 except the fine pore openings.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-62265
(P2001-62265A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 0 1 D 69/10		B 0 1 D 69/10	4 D 0 0 6
53/22		53/22	
71/02		71/02	
71/70		71/70	
C 0 4 B 41/85		C 0 4 B 41/85	C

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-241714

(22) 出願日 平成11年8月27日 (1999.8.27)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 由宇 喜裕

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム (参考) 4D006 GA41 HA27 MA02 MA03 MA07

MA09 MA22 MA24 MA31 MA33

MA40 MB03 MB04 MB15 MB19

MC03X MC65X NA31 NA39

NA45 NA46 NA50 PA01 PB19

PB62 PB63 PB64 PB65 PB66

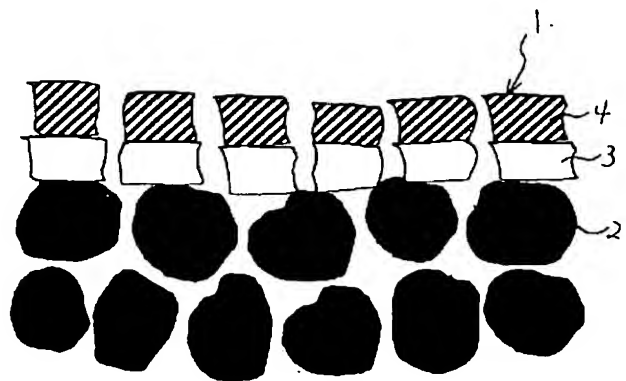
PB68 PB70 PC01

(54) 【発明の名称】 ガス分離フィルタおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 パーフルオロ化合物ガスを含有する混合ガスから該パーフルオロ化合物ガス以外の特定ガスを選択的かつ効率的に透過して、該パーフルオロ化合物ガスを分離、濃縮するのに好適なガス分離フィルタおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミック多孔質支持体2の表面にパーフルオロ化合物ガスを含む混合ガスより該パーフルオロ化合物ガス以外の特定ガスを選択的に透過して、分離する多数の細孔を有するシリカを主成分とする無機分離膜3を被着形成してなり、無機分離膜3の前記細孔開口部を除く表面に耐食性保護膜4を被着形成したガス分離フィルタ1を用いて、前記パーフルオロ化合物ガス以外の特定ガスを選択的かつ効率的に透過、分離する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】セラミック多孔質支持体の表面に、特定ガスを含む混合ガスより該特定ガスまたは該特定ガス以外の他の特定ガスを選択的に透過して、分離しうる多数の細孔を有するシリカを主成分とする無機分離膜を被着形成してなるガス分離フィルタであって、前記無機分離膜の前記細孔開口部を除く表面に耐食性保護膜を被着形成したことを特徴とするガス分離フィルタ。

【請求項 2】前記特定ガスがパーフルオロ化合物ガスであることを特徴とする請求項 1 記載のガス分離フィルタ。

【請求項 3】前記耐食性保護膜が、 Al_2O_3 、 MgO 、 YAG 、 ZrO_2 のうちの少なくとも 1 種から選ばれる緻密なセラミックスからなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガス分離フィルタ。

【請求項 4】前記耐食性保護膜の厚みが $0.5\mu m \sim 2.0\mu m$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか記載のガス分離フィルタ。

【請求項 5】前記無機分離膜中の平均細孔径が $0.3nm \sim 0.6nm$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか記載のガス分離フィルタ。

【請求項 6】前記無機分離膜内に ZrO_2 を含有してなることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか記載のガス分離フィルタ。

【請求項 7】(a) シリコンアルコキシドを加水分解して前駆体ゾルを作製する工程と、(b) 該前駆体ゾルをセラミック多孔質支持体の一方の表面に塗布して乾燥した後、 $350 \sim 700^\circ C$ の温度で焼成して前記多孔質支

持体の一方の表面に管状のシロキサン結合によって形成された細孔を多数有する無機分離膜を形成する工程と、

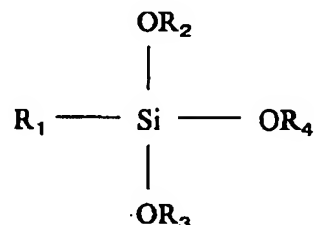
(c) 前記無機分離膜の前記細孔開口部を除く表面に薄膜形成法またはディッピング法により耐食性保護膜を被着形成する工程と、を具備することを特徴とするガス分離の製造方法。

【請求項 8】前記工程 (c) において、前記無機分離膜表面の裏面を減圧することを特徴とする請求項 7 記載のガス分離フィルタの製造方法。

【請求項 9】前記耐食性保護膜が、 Al_2O_3 、 MgO 、 YAG 、 ZrO_2 のうちの少なくとも 1 種から選ばれる緻密なセラミックスからなることを特徴とする請求項 7 または 8 記載のガス分離フィルタの製造方法。

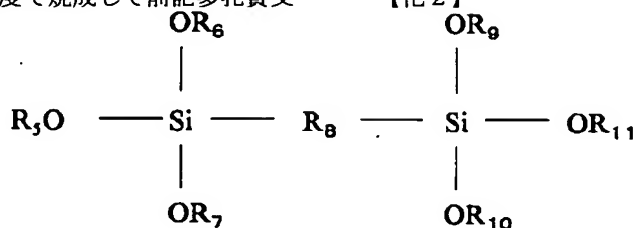
【請求項 10】前記工程 (a) における前記シリコンアルコキシドがテトラアルコキシシランと、一般式が下記式 1 および／または式 2

【化 1】



(R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は炭化水素基)

【化 2】



(R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} は炭化水素基)

で表される他のアルコキシシランとの混合物からなることを特徴とする請求項 7 記載のガス分離フィルタの製造方法。

【請求項 11】前記シリコンアルコキシド全量 $1mol$ 中における前記他のアルコキシシランの含有量が $0.05 \sim 0.5mol$ であることを特徴とする請求項 10 記載のガス分離フィルタの製造方法。

【請求項 12】前記工程 (a) において、シリコンアルコキシドとジルコニウムアルコキシドをアルコール溶媒中で混合し、複数のアルコキシドを調製する工程を具備することを特徴とする請求項 7 乃至 11 のいずれか記載のガス分離フィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パーフルオロ化合物ガスを含む混合ガスから該パーフルオロ化合物ガスを分離するガス分離フィルタおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来より、各種ガスを利用または除去する技術が用いられ、また、特定ガスを含む混合ガス中から該特定ガスを分離、回収することが行われており、各種ガスに応用されている。例えば、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 CHF_3 、 SF_6 、 NF_3 等のパー

フルオロ化合物はその特異な性質を利用して、例えば、冷凍機や空調機の冷媒、また、半導体製造工程におけるエッチングや半導体製造装置のクリーニングなどの溶剤として種々の用途に利用されている。

【0003】このように、パーフルオロ化合物は極めて有用な化学物質であるが、一度、大気に放出されると空气中に蓄積され、オゾン層を破壊し、地球上の生態系全体に有害な影響を与える恐れがあることが指摘されている。特に、1997年12月京都で気候変動枠組条約締結国会合(COP3)が開かれ、パーフルオロ化合物が削減対象に加えられ、パーフルオロ化合物の排出量を1995年を基準に2010年までに6%削減することが義務づけられている。

【0004】そこで、最近、パーフルオロ化合物の分解除去技術または分離回収技術に関する種々の方法が提案あるいは実用化されている。具体的には、燃焼法、触媒法、還元法、プラズマ法、超臨界法あるいは光分解法等のパーフルオロ化合物を分解除去する方法や、活性炭による吸着法や、蒸留法等によってパーフルオロ化合物を分離、回収する方法が検討され、一部実用化されている。

【0005】しかしながら、上記の燃焼法、触媒法、還元法、プラズマ法、超臨界法あるいは光分解法等のパーフルオロ化合物を分解する方法では、大量のエネルギーが必要であるとともに、パーフルオロ化合物を再利用することができないという欠点がある。

【0006】また、上記活性炭による吸着法では、吸着したパーフルオロ化合物を脱着する際に加熱し、さらに回収時に冷却するため、大型の設備と、大量のエネルギーを必要とし、また、蒸留法でも、十分な分離性能を得るためには蒸留塔の理論段階数を大きくとる必要があるため、装置が大型化し、経済性の点で不利であるという問題がある。

【0007】そこで、簡便な装置でガスを分離できる気体分離膜を用いて、パーフルオロ化合物を含む混合ガスからパーフルオロ化合物とその他のガスとを分離、濃縮する方法が試みられている。例えば、特開平1-42444号公報、特開平1-176422号公報、特開平2-144131号公報、特開平10-263376号公報等には、高分子からなるガス分離膜が提案され、これらのガス分離膜表面にフロンを含む気体混合物を接触させ、該フロン以外の特定ガスのみを選択的に前記ガス分離膜内を透過させて、前記フロンを分離する方法が提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の高分子からなるガス分離膜では、多くが該分離膜内に透過されるガスが溶解した後、該分離膜内を拡散により透過する、いわゆる溶解拡散機構を用いるものであり、ガスの透過速度が遅く、ガス分離効率が低いものであつ

た。

【0009】また、例えば、半導体製造用としてパーフルオロ化合物ガスを用いるが、該パーフルオロ化合物ガスがエッチング用として用いられるプラズマ等により分解されてHF等の腐食性ガスを発生したり、また、エッチング液等として、WF₃、HF、F₂、NH₃、Cl₂、HBr、HCl、O₃ およびケイ素水素化合物、ゲルマニウム水素化合物等の腐食性ガスが含まれた場合、前記ガス分離膜によって上記腐食性ガスを含む廃液に含まれるパーフルオロ化合物ガスの分離を行うと、前記ガス分離膜が前記腐食性ガスによって腐食されてガス分離性能が低下する恐れがあり、前記ガス分離膜に混合ガスを導入する前に前記腐食性ガスを取り除く装置を設けて腐食性ガスを除去する必要があるが、工程が増し、装置が複雑で大きくなるとともに、過剰なエネルギーを必要とするものであった。

【0010】一方、特開平11-47568号公報では、シリカ質の無機分離膜からなるガス分離フィルタが提案され、表面拡散機構によってガスを透過するためにガス分離性能を向上できることが開示されているが、前記シリカ質の無機分離膜は酸に対する耐食性が低く、上述した腐食性ガスを含有する混合ガスによって分離膜が腐食され、ガス分離性能が大きく変化してしまうという問題があった。

【0011】本発明は前記課題に鑑み成されたもので、その目的は、腐食性ガスを含有する混合ガスから特定ガスを分離する場合においても、高いガス分離性能を有するとともに、前記ガス分離膜が腐食されず、長期的に高いガス分離性能を維持できるガス分離フィルタおよびその製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、セラミック多孔質支持体の表面にパーフルオロ化合物ガスを含有する混合ガスから特定ガスを含む混合ガスより該特定ガスまたは該特定ガス以外の他の特定ガスのみを選択的に透過、分離しうる多数の細孔を有するシリカを主成分とする無機分離膜を被着形成し、かつ該無機分離膜の前記細孔開口部を除く表面に耐食性保護膜を被着形成することにより、前記無機分離膜が前記腐食性ガスによって腐食することを防止でき、高いガス分離性能を有するとともに、長期にわたって高いガス分離性能を維持できることを見出した。

【0013】すなわち、本発明のガス分離フィルタは、セラミック多孔質支持体の表面に、特定ガスを含む混合ガスより該特定ガスまたは該特定ガス以外の他の特定ガスを選択的に透過して、分離しうる多数の細孔を有するシリカを主成分とする無機分離膜を被着形成してなるものであって、前記無機分離膜の前記細孔開口部を除く表面に耐食性保護膜を被着形成したことを特徴とするものである。

【0014】なお、前記特定ガスがパーフルオロ化合物ガスである場合に特に有効である。

【0015】また、前記耐食性保護膜が、 Al_2O_3 、 MgO 、 YAG 、 ZrO_2 のうちの少なくとも1種から選ばれる緻密なセラミックスからなることが望ましく、前記耐食性保護膜の厚みが $0.5\mu m \sim 2.0\mu m$ であることが望ましい。

【0016】さらに、前記無機分離膜中の平均細孔径が $0.3nm \sim 0.6nm$ であることが望ましい。

【0017】さらにまた、前記無機分離膜内に ZrO_2 を含有したことが望ましい。

【0018】また、本発明のガス分離フィルタの製造方法は、(a) シリコンアルコキシドを加水分解して前駆体ゾルを作製する工程と、(b) 該前駆体ゾルをセラミック多孔質支持体の一方の表面に塗布して乾燥した後、 $350 \sim 700^\circ C$ の温度で焼成して前記多孔質支持体の一方の表面に管状のシロキサン結合によって形成された細孔を多数有する無機分離膜を形成する工程と、(c) 前記無機分離膜の前記細孔開口部を除く表面に薄膜形成法またはディッピング法により耐食性保護膜を被着形成

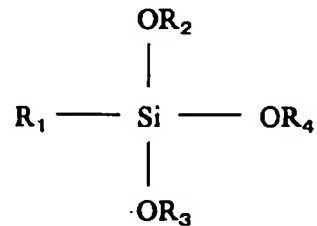
する工程と、を具備することを特徴とするものである。

【0019】ここで、前記工程(c)において、前記無機分離膜表面の裏面を減圧することが望ましい。

【0020】また、前記工程(a)における前記シリコンアルコキシドがテトラアルコキシシランと、一般式が下記式化1および/または化2

【0021】

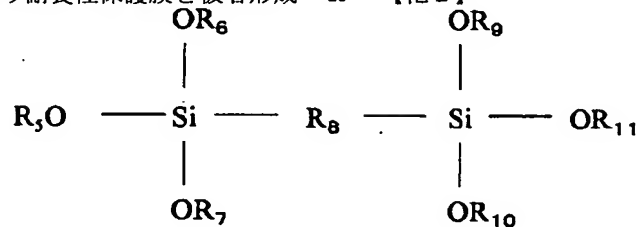
【化1】



(R_1, R_2, R_3, R_4 は炭化水素基)

【0022】

【化2】



($R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}$ は炭化水素基)

【0023】で表される他のアルコキシシランとの混合物からなることが望ましく、前記シリコンアルコキシド全量1mol中における前記他のアルコキシシランの含有量が $0.05 \sim 0.5mol$ であることが望ましい。

【0024】さらに、前記工程(a)において、シリコンアルコキシドとジルコニウムアルコキシドをアルコール溶媒中で混合し、複数のアルコキシドを調製する工程を具備することが望ましい。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明のガス分離フィルタの一例について、その一部拡大断面図を図1に示す。本発明のガス分離フィルタ(以下、単にフィルタと略す。)1は、セラミック多孔質支持体(以下、支持体と略す。)2の表面に多数の細孔を有するシリカを主成分とする無機分離膜(以下、分離膜と略す。)3が形成され、かつ分離膜3の前記細孔開口部を除く表面に耐食性保護膜(以下、保護膜と略す。)4が被着形成されている。

【0026】支持体2は、ガスを透過可能な多孔質体からなるが、構造体として必要な強度を有するとともに、分離膜3の成膜性を高める点で、 $0.05 \sim 2\mu m$ の細

孔径を有することが望ましく、高い圧力をかけることなく混合ガスが支持体2中を透過するためには、支持体2は20%以上の気孔率を有することが望ましく、また、支持体2の強度を確保し、フィルタ1を組み立てる際に、支持体2が破損したり、操作中に支持体2を構成する粒子が脱粒することを防止するためには、支持体2の気孔率が50%以下であることが望ましい。

【0027】また、フィルタとしての支持体2の形状は、特に限定されるものではなく、平板状や管状体のいずれでも良いが、ガスの分離効率およびフィルタの取り扱いを考慮すれば、管状体であることが望ましく、単位体積あたりに占める分離膜3の面積割合を増し、ガスの分離効率を高める上では、内径 $1 \sim 5mm$ 程度であることが望ましく、また、取り扱いに支障のない強度を保つため、管状体の肉厚が $0.3 \sim 1mm$ であることが望ましい。また、平板状のフィルタの場合には、支持体2の厚みは、強度の点で $0.3mm$ 以上であることが望ましい。

【0028】さらに、支持体2は、 α -アルミナ、シリカ、安定化または部分安定化ジルコニア、チタニア等の

セラミックス、中でも腐食性ガスに対する耐食性の点で α -アルミナによって形成され、また、耐熱性が高いこと、容易に作製できること、コストの点では α -アルミナを主成分とするセラミックスからなることが望ましい。

【0029】また、支持体2は、分離膜3との界面の反応生成物を生じることなく、平滑な表面を形成することが望ましく、分離膜3の成膜性を高める上で、支持体2は表面粗さ(Ra)が0.1~2.0 μm の平滑な表面を有することが望ましい。

【0030】分離膜3は、基本的にSi-O-Siで表されるシロキサン結合を有するシリカを主成分とすることが細孔径を制御する上で重要であり、また、無機ガス分離膜3の平均細孔径は、分離するガスの種類によって制御されるが、0.25~0.6 nm、特に0.3~0.4 nmに制御することが望ましい。

【0031】なお、分離膜3はコロイド粒子の凝集体として存在してもよく、この場合でもコロイド粒子間に形成される細孔の平均細孔径が0.25~0.6 nm、特に0.3~0.4 nmに制御することが望ましい。

【0032】例えば、SF₆とN₂を分離する場合、分離膜3の細孔径はN₂の分子サイズより大きく、かつSF₆の分子サイズより小さい0.36~0.55 nm、CF₄とN₂を分離する場合、分離膜3の細孔径はN₂の分子サイズより大きく、かつCF₄の分子サイズより小さい0.36~0.4 nmであることが望ましい。

【0033】なお、分離膜3は支持体2の内面および／または外面に被着形成されるが、分離膜3の厚みは、ガス分離の分離性能向上の点およびピンホール等の欠陥のない分離膜を作製できる点で0.01~5 μm 、特に0.05~1 μm 、さらに0.1~0.5 μm であることが望ましい。

【0034】また、分離膜3中にSiの一部をZrで置換した構造であることが耐熱性、耐水性およびさらに耐食性を高める上で望ましい。なお、ZrO₂添加量は、分離膜3の均質性の点で、SiO₂ 1 molに対してZrO₂として0.1~0.5 mol、特に0.1~0.3 molの割合であることが望ましい。

【0035】すなわち、置換量が0.1 molより少ないと耐熱性および耐水性を高める効果が低く、0.5 molを超えると、製造時に生じるゾルの安定性が悪く沈殿を生じる等により分離膜を形成することが難しくなる。

【0036】さらに、分離膜3は、支持体2との界面に反応生成物を生じることがなく、多孔質支持体2の表面に層状に被覆され、平滑な表面を形成することが望ましい。

【0037】一方、保護膜4は、腐食性ガス、例えば、WF₃、HF、F₂、NH₃、Cl₂、HBr、HCl、O₃およびケイ素水素化物、ゲルマニウム水素化物

等を共存ガスとして含有する混合ガス、特にパーフルオロ化合物の分解によって生じたHF、F₂等の腐食性ガスに対して高い耐食性を有するアルミナ(Al₂O₃)、マグネシア(MgO)、YAG、ZrO₂等のセラミックスであることが望ましく、特に耐食性の点ではアルミナ(Al₂O₃)、YAG、ZrO₂が望ましく、分離膜3との相性の点ではZrO₂であることが望ましい。なお、上述のYAGとは、3RE₂O₃・5Al₂O₃ (RE:希土類元素)で表される化合物の意である。

【0038】また、保護膜4は、分離膜3の細孔開口部を除く表面に被着形成されることが重要であり、すなわち、保護膜4内には分離膜3の細孔と連結する貫通孔が多数存在する。これにより、保護膜4の間および分離膜3の細孔内をパーフルオロ化合物より小さい分子径の特定ガスが透過して、高いガス分離性能を発揮することができる。さらに、保護膜4は分離膜3の細孔内壁にも形成されることが望ましい。

【0039】なお、本発明における特定ガスとは、H₂、N₂、O₂、CO₂、H₂O等の無機ガス、CH₄、C₂H₆、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、トルエン等の有機ガス、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、CHF₃、SF₆、NF₃等のパーフルオロ化合物ガスの意であり、例えば、パーフルオロ化合物ガスとH₂、N₂、O₂、CO₂、H₂O、CH₄、C₂H₆等のパーフルオロ化合物ガスより分子径の小さいガスとを本発明のガス分離フィルタを用いて分離することができる。

【0040】また、保護膜4は緻密質であり、例えば気孔が存在しても気孔径が0.5 nm以下であることが、分離膜3表面に有害ガスが接触しないという点で好ましい。

【0041】さらに、細孔内壁面にも保護膜4を被着形成することにより、細孔内壁面をも腐食性ガスより保護できることから好ましい。なお、この場合には分離膜3の細孔を大きく形成するとともに、保護膜4の厚みを制御して分離膜3の細孔径を所定の範囲に制御することが望ましい。また、分離膜3表面に形成される保護膜4の厚みは、耐食性向上の点およびガス分離性能向上の点から、0.1~2 μm 程度であることが好ましい。

【0042】さらに、支持体2と分離膜3との間に多孔質体からなる中間層(図示せず。)が介在することが望ましい。これにより、分離膜3の支持体2への成膜性が向上することから分離膜3の厚みを薄くしてガス分離性能を向上させることができる。

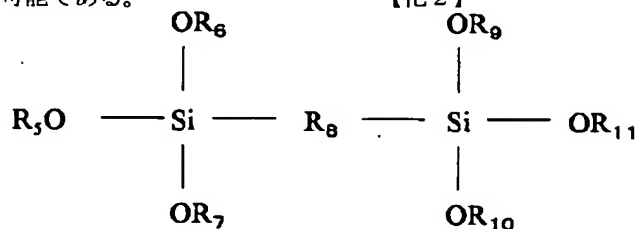
【0043】ここで、前記中間層の平均細孔径は、ガスの透過速度および分離膜3の成膜性の点で、支持体2の平均細孔径よりも小さく、かつ分離膜3の平均細孔径よりも大きいことが望ましく、具体的には1~10 nm、特に2~5 nmであることが望ましい。

【0044】また、前記中間層は、支持体2および分離膜3との間に反応生成物を生じず、支持体2の表面を層状に覆い、平滑な表面を形成するものであればよい。かかる中間層としては、例えば、支持体2として α -アルミナ質セラミックスを用いる場合、 γ -アルミナが好適である。

【0045】本発明のガス分離フィルタ1は、フィルタ1の保護膜4形成面側にパーフルオロ化合物ガスを含む混合ガスを流すとともに、フィルタ1の反対側の面で前記混合ガス中のパーフルオロ化合物ガス以外の特定ガス分圧を低めることにより、該特定のガスを保護膜4、分離膜3および支持体2を經由して選択的に他方の表面へ透過させることにより、前記混合ガスから前記パーフルオロ化合物ガスを効率よく分離、濃縮することができる。

【0046】ガスの透過経路としては、保護膜4内の貫通孔から分離膜3を透過した後、支持体2を透過する。また、支持体2が管状体からなる場合には、管状体の内に混合ガスを流し、管状体の外部にガスを透過させ、分離、回収することもでき、逆に、管状体の外部に混合ガスを流しながら、管状体の内部にガスを透過させることもできる。

【0047】ガス分圧を低める方法としては、特定のガスの排出面側に該特定のガス以外のガスを流すこともできるが、該特定のガスを含む混合ガス供給面側の気圧よりもガス排出面側の気圧を低めることにより、より効率的に前記特定のガスの分離が可能である。



($\text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$ は炭化水素基)

【0053】で表されるSiに直接炭素が結合した他のアルコキシシランとからなることが望ましい。

【0054】テトラアルコキシシランは、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、およびテトラプロポキシシラン等があげられ、原料コストおよび成膜性の点でテトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランを用いることが望ましい。

【0055】また、前記他のアルコキシシランは、Siと直接結合し、加水分解によっても除去されない炭化水素がゾル形成時に立体的な障害となり、該ゾル中に所望の大きさの細孔骨格を形成できるが、例えば、 SF_6 と N_2 の分離にはビニルトリアルコキシシランまたはビス(トリアルコキシル)プロパンを用いることが望まし

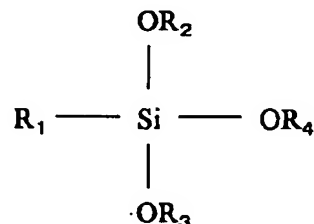
【0048】また、上記気圧差を設ける方法としては、ガス排出面側を減圧する方法、前記特定のガスを含む混合ガス供給面側を加圧する方法、さらに、上記2つの方法を併用する方法が挙げられる。

【0049】上記構成からなる本発明のガス分離フィルタ1は、分離膜3の耐熱性および保護膜4の耐久性の点で常温から200℃までの広い温度範囲にわたって高いガス分離性能を維持することができるものである。

【0050】次に、本発明のガス分離フィルタを製造する方法について説明する。まず、シリコンアルコキシドを準備する。シリコンアルコキシドとしては、テトラアルコキシシランと一般式が下記化1および/または化2

【0051】

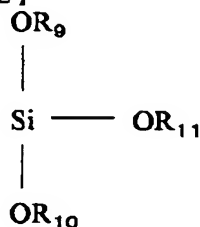
【化1】



($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ は炭化水素基)

【0052】

【化2】



い。

【0056】また、分離特性向上および欠陥のない分離膜を作製するためには、前記テトラアルコキシシラン全量1mol中の前記他のアルコキシシラン含有量が、0.05~0.5molであることが望ましい。

【0057】また、上記シリコンアルコキシドに対して、ジルコニウムアルコキシド、具体的には、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等から選ばれる少なくとも1種を添加することが望ましいが、アルコールへの溶解性、ゲルの成膜性の点から、テトラエトキシジルコニウム、テトラプロポキシジルコニウムが望ましく、さらに前記シリコンアルコキシド全重量中における前記ジルコ

ニウムアルコキシドの含有量は、耐熱性および耐水性向上と製造時に生じるゾルの安定性の点で、シリコンアルコキシド 1 mol に対して、0.05~0.5 mol、特に 0.1~0.3 mol からなることが望ましい。

【0058】次に、上記それぞれのアルコキシドを溶媒に溶解させる。該溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコールが好適に用いられるが、前記アルコキシドの溶解性およびゲルの支持体への親和性および乾燥性などの成膜性の点で、メタノールまたはエタノール等の低級アルコールが最適である。

【0059】また、テトラアルコキシシランについては、溶媒とともにテトラアルコキシシラン 1 mol に対して 1~3 mol の水を酸とともに添加し、部分的に加水分解することが望ましく、これによりテトラアルコキシシランの加水分解された部分が前記他のアルコキシシランおよびジルコニウムアルコキシドと反応することによって溶媒中の組成の均質性を高めることができる。

【0060】次に、上記のアルコキシド溶液に混合し、窒素気流中で攪拌して複合アルコキシドを作製した後、これに所定の濃度の水、酸等を添加する公知の加水分解方法によって加水分解し、ゾルを作製する。なお、前記加水分解のために添加する水の量としては、アルコキシド溶液中の Si 1 mol に対して 1~20 mol が望ましい。

【0061】すなわち、前記水の量が 1 mol より少ないと加水分解が十分でなく、シロキサン結合が進行しないために成膜性が悪く、膜内にクラックが生じたり、膜の剥離が生じるためであり、前記水の量が 20 mol より多いと、加水分解が急激に進行しすぎ、沈殿等が生じて安定なゾルを得ることができないからである。

【0062】一方、支持体 2 を製造するには、例えば、平均粒径 0.1~2 μm のアルミナ原料に所定量のバインダ、潤滑剤、可塑剤、水等を添加、混合した後、該混合物をプレス形成、押出し形成、射出成形、冷間静水圧成形等の公知の成型法によって所定形状に成形する。その後、該成形体を大気中、1000~1500℃にて焼成することによって支持体 2 を作製することができる。

【0063】支持体 2 としては、前述した材料、気孔率、平均細孔径を有するとともに、表面粗さ (Ra) 0.1~2 μm の平坦な表面を有することが望ましく、また、内径 1~5 mm、肉厚 0.3~1 mm の管状体であることが望ましい。

【0064】また、所望により中間層を成膜する。中間層を成形する方法としては、例えば、アルミニウムセカンダリブトキシドをなどのアルミニウムアルコキシドを加水分解することによってペーマイトゾルを作製し、上

記の多孔質支持体の表面に前記ペーマイトゾルを被着形成する。

【0065】前記支持体表面に前記ペーマイトゾルを被着形成する方法としては、前記ペーマイトゾルを塗布または注入する方法、または前記ペーマイトゾル溶液中に前記多孔質支持体を含浸して引き上げる方法が好適に用いられる。

【0066】その後、前記被着形成したペーマイトゾルを乾燥しゲル化し、これを大気中、400~900℃、特に 400~600℃で熱処理することにより支持体表面に中間層を被着形成することができる。焼成温度については、400℃より低いと中間層の支持体への結合量が弱く、中間層が剥離してしまうためであり、また、900℃より高いと、焼結が進行しすぎてしまい中間層の細孔径が大きくなり、所望の細孔径を得ることができないためである。

【0067】次に、上記の支持体 2 または中間層の表面に前記 Si を含むゾルを中間層形成方法同様の方法により被着形成し、これを乾燥しゲル化する。

【0068】そして、前記 Si を含むゲルを被着形成した支持体を、大気中、350~700℃、特に 400~500℃で熱処理することによりゲル内で Si-O のシロキサン結合が進行し、強固な膜となるとともに、前記有機官能基が熱処理により分解、除去され細孔が生成する。

【0069】焼成温度を上記範囲に限定した理由は、焼成温度が 350℃より低いと、シロキサン結合が強固なものとなることができず、安定な膜を形成することができないとともに、前記有機官能基の分解、除去が不完全であり、所望の径の細孔を得ることができない。また、焼成温度が 700℃より高い場合には、膜が結晶化して、膜中の細孔が焼失してしまう。

【0070】本発明においては、上記のようにして得られた無機分離膜に対して、乾燥雰囲気下において、保護膜 4 を分離膜 3 の細孔開口部を除く表面に被着形成することが大きな特徴である。

【0071】保護膜 4 を分離膜 3 表面に被着形成する方法は、CVD 法、蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法等の薄膜形成法、または保護膜 4 形成用の物質を含む液体中に前記酸化膜を浸漬して引き上げるディッピング法等の成膜法を用いることができるが、特に細孔開口部に連結する連結孔を精度良く形成するためには分離膜 3 の保護膜 4 形成面の裏面から細孔内へガスを流すか、または前記裏面を減圧することが望ましい。

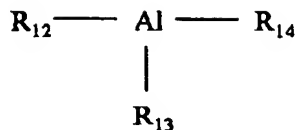
【0072】具体的な方法として、例えば、下記化 3 または化 4 で表される原料物質

【0073】

【化 3】

13

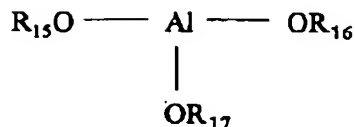
14



(R_{12} , R_{13} , R_{14} は水素、炭化水素基、クロル基から選ばれる
いずれか1種)

【0074】

【化4】



(R_{15} , R_{16} , R_{17} は水素または炭化水素基)

【0075】の蒸気を分離膜3表面に吹き付ける方法、または前記方法に加えて、前記酸化膜の反対側の面を減圧し、前記一部の細孔内に前記化3原料物質の蒸気を透

過させる方法、または前記原料物質が液体の場合は、その液体中に分離膜3を含浸させる方法が挙げられる。

【0076】さらに、上記方法のうち、分離膜3の保護膜4形成面の裏面を減圧すれば、分子径の小さい前記原料物質については分離膜3中の細孔内にも保護膜4を被着形成することができる。また、具体的には、室温でガスとして存在する物質はそのガスを、また、室温で液体として存在する物質は、その物質の液体中に窒素などをバブリングして前記原料物質が気化した混合ガスを用い

ればよい。

【0077】ここで、上記反応に関しては、水分の共存をなくすと分離膜3の細孔内に水分が吸着して前記原料物質の蒸気が前記細孔内に浸入できなくなることを防止でき、また、前記原料物質の蒸気が水蒸気と反応して分解することを防止できるために、前記工程においては乾燥状態で行うことが望ましい。

【0078】さらに、上記成膜法により保護膜4用の膜を被着形成した後、350～700℃、特に400～500℃熱処理することにより、保護膜4が形成される。350℃以下であると前記原料物質が完全に酸化され

ず、耐食性効果が完全でない。一方、700℃より高いと、シリカを主成分とする分離膜が結晶化して膜内の細孔が消失してしまう。なお、上記成膜時に加熱してもよい。

【0079】また、本発明のガス分離フィルタを用いて特定ガスを含む混合ガスから該特定ガスを分離、回収するためのガス分離装置の一例を図2に示す。

【0080】本発明のガス分離フィルタを用いて特定の

0.2～1mm、長さ50～500mmの円筒形状のガス分離フィルタ12を数～数100本が、固定用部材13で固定され、更にハウジング14中に接着固定されている。

【0081】固定用部材13およびハウジング14は、アルミナやジルコニア等の緻密質セラミックスまたはステンレス等の金属、ガラス等に前記緻密質セラミックスをコーティングしたガスを透過せず、耐食性の高いものによって形成されるが、ハウジング14については、系内を加圧または減圧する場合および/または加熱する場合には、機械的強度が高いものが好適である。

【0082】また、固定用部材13については、高温で利用する場合、ハウジングとフィルタとの熱膨張差による応力集中を防止できるような構造でハウジングに固定されることが望ましい。

【0083】さらに、ハウジング14には、系内に混合ガスを導入するための混合ガス導入口15、ガス分離フィルタ12表面を通過した混合ガスを系外へ排出するための混合ガス排出口16、および透過ガス排出口17が形成され、上記3箇所にてのみガスが出入りする。

【0084】ガス分離装置11によれば、系内に気圧差を設けることができ、例えば、透過ガス排出口17に真空ポンプ(図示せず。)を接続してガス分離フィルタ12の外周表面の気圧を下げるができる。

【0085】

【実施例】純度99.9%、平均粒径0.1μmのアルミナに対し、所定量の有機バインダ、潤滑剤、可塑剤および水を添加、混合し、押し出し成形にて管状体に成形した後、大気中、1200℃にて焼成して、内径2.0mm、肉厚0.4mm、長さ250mmの管状体で、平均粒径0.2μm、気孔率39%を有するα-アルミナ質多孔質支持体を作製した。さらに、この外表面を表面粗さ(Ra)が0.3μm以下となるように研磨した。

【0086】また、水110molに対してアルミニウムセカンダリーブトキシドを1mol添加して加水分解し、さらに硝酸を添加した後、16時間還流してペーマイトゾルを作製した。そして、上記の支持体の先端部に栓をして、前記ペーマイトゾル溶液内に含浸して60秒間保持し、5mm/秒の速度で取り出し、室温で2時間乾燥してペーマイトゾルをゲル化した後、前記ゲルを被着形成した支持体を大気中、500℃で焼成する工程を4回繰り返して前記α-アルミナ質多孔質支持体の外表面にγ-アルミナからなる中間層を被着形成した。

【0087】一方、テトラエトキシシラン (A) 1mol に対して、水 1mol および HCl を含むエタノール溶液を添加、混合して部分加水分解ゾルを作製し、これに表 1 に示すアルコキシシラン (B) のエタノール溶液をシリコンアルコキシド全量 (A) + (B) が 1mol となるように添加し、窒素気流下で攪拌し、次いでシリコンアルコキシド 1mol に対してジルコニウムアルコキシドであるテトラプロポキシジルコニウムを表 1 (表中では ZrO_2 として記載) に示す割合でエタノール溶液として添加して複合アルコキシドを作製した。

【0088】次に、上記複合アルコキシドに水 9.3mol とエタノールの混合溶液を添加し加水分解して、攪拌し、前駆体ゾルを作製した。そして、得られた分離膜前駆体ゾル溶液中に、前記中間層を被着形成した支持体を 30 秒間浸漬し、5mm/秒の速度で引き上げ、室温で 1 時間乾燥した後、引き続いて 500℃ で 1 時間焼成し、またこの浸漬、乾燥、焼成の一連の操作を 4 回繰り返し、 γ -アルミナ層上にシリカを主成分とする無機分離膜を被着形成した。

【0089】次に、上記の無機分離膜が形成された支持体の一方の端面をシリコン樹脂で封止するとともに、他方の端面に真空ポンプを接続して 200 Torr に減圧しながら、乾燥窒素雰囲気下、200℃ にて 1 時間保持し、乾燥した。その後、室温に冷却後、乾燥窒素雰囲気下で大気圧にて、表 1 に示す物質を CVD 法により無機分離膜 3 に接触させて保護膜 4 を成膜した。

【0090】なお、表中、アルミニウムイソプロポキシド: $Al-iP$ 、アルミニウム n プロポキシド: $Al-nP$ 、マグネシウム n プロポキシド: $Mg-nP$ 、アルミニウムイットリウムアルコキサイト: $Al, Y-a$ 1、ジルコニウム n プロポキシド: $Zr-nP$ と略して表記した。

【0091】また、前記接触方法は、試料 No. 30、31 については、無機分離膜 3 の反対側の面を 200 Torr に減圧しながら保護膜 4 を成膜して、無機分離膜 3 の細孔内にも保護膜 4 を被着形成したフィルタを得た。

【0092】得られた試料に対して、SEM 観察により分離膜 3 および保護膜 4 の膜厚を測定した。また、アルゴン吸着法により分離膜の平均細孔径を求めた。

【0093】(比較例) ポリ (4-メチルペンテン-1) からなる中空糸膜を用いて実施例と同様に図 2 のガス分離フィルタおよびガス分離装置を作製し、実施例と同様に評価した (試料 No. 32)。結果は表 1 に示した。

【0094】そして、得られた分離膜フィルタ 1 本を用いて図 2 のガス分離装置を作製し、該フィルタの管内側に表 2 に示す 2 種のガス (体積比率 1:1) および共存ガスとして HF0.1% からなる混合ガスを 100ml/min の流速で流すとともに、 5×10^4 Pa に加圧し、透過ガス排出口 17 で回収されるガスについて、膜流量計によりガスの全流量を、ガスクロマトグラフィを用いてフィルタを透過した表 2 に示すガス A の濃度を測定し、それぞれの透過量を算出し、さらに、ガス A の透過量 / (膜面積 \times 差圧 \times 時間) で表されるガス A の透過率を算出した。

【0095】また、同様にしてガス B の透過率を求め、さらにガス A の選択率 (透過係数比) α 、(ガス A 透過率 / ガス B の透過率) および 5 時間後のガス A の選択率 (透過係数比 α) の変化率を求めた。結果は表 2 に示した。

【0096】

【表 1】

試料 No.	アルコキシシラン(B)		ZrO ₂ (mol)	分離膜 厚み (μm)	保護層			平均細 孔径 (nm)	混合ガス	
	種類 ¹⁾	(mol)			原料	種類	厚み (μm)		ガスA	ガスB
* 1	BTECM	0.3	25	0.2	—				N ₂	CF ₄
2	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	0.2	0.37	N ₂	CF ₄
3	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	0.5	0.37	N ₂	CF ₄
4	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	N ₂	CF ₄
5	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	2	0.37	N ₂	CF ₄
6	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	3	0.37	N ₂	CF ₄
7	—		25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	1	N ₂	CF ₄
8	VTES	0.3	25	1	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.4	N ₂	CF ₄
9	BTECM	0.1	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	1	N ₂	CF ₄
10	BTECM	0.5	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.4	N ₂	CF ₄
11	BTECM	0.3	0	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	1	N ₂	CF ₄
12	BTECM	0.3	10	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.4	N ₂	CF ₄
13	BTECM	0.3	20	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	N ₂	CF ₄
14	BTECM	0.3	50	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.3	N ₂	CF ₄
15	BTECM	0.3	75	0.2	Al-nP	Al ₂ O ₃	1	0.25	N ₂	CF ₄
16	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.25	N ₂	CF ₄
17	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	N ₂	CHF ₃
18	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	N ₂	C ₂ F ₆
19	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	N ₂	SF ₆
20	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	N ₂	NF ₃
21	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	N ₂	C ₃ F ₈
22	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	O ₂	CF ₄
23	BTECM	0.3	25	0.2	Al-iP	Al ₂ O ₃	1	0.37	H ₂ O	CF ₄
24	VTES	0.3	10	0.2	Mg-nP	MgO	1	0.4	N ₂	CF ₄
25	BTECM	0.3	25	1	Mg-nP	MgO	1	0.37	N ₂	CF ₄
26	VTES	0.3	10	0.2	Al,Y-al	YAG	1	0.3	N ₂	CF ₄
27	BTECM	0.3	25	0.2	Al,Y-al	YAG	1	0.25	N ₂	CF ₄
28	VTES	0.3	10	0.2	Zr-nP	ZrO ₂	0.2	0.37	N ₂	CF ₄
29	BTECM	0.3	25	0.2	Zr-nP	ZrO ₂	0.5	0.37	N ₂	CF ₄
30	BTECM	0.5	25	0.2	Zr-nP	ZrO ₂	1	0.35	N ₂	CF ₄
31	VTES	0.5	25	0.2	Zr-nP	ZrO ₂	1	0.41	N ₂	CF ₄
* 32	ホリ(4-メチルペンテン-1)			0.2	—				N ₂	CF ₄

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

1) アルコキシシラン(B)の種類: BTECM(ヒストリエトキシシリルメタン)、VTES(ヒニルトリエトキシシラン)

【0097】

【表2】

試料 No.	混合ガス		Aガス透過率 $\times 10^{-8}$ (mol/m ² ·Pa·s)	Bガス透過率 $\times 10^{-8}$ (mol/m ² ·Pa·s)	Aガス選択 率(A/B)	Aガス選択率 変化率(%)
	Aガス	Bガス				
* 1	N ₂	CF ₄	7.5	0.037	202	70
2	N ₂	CF ₄	7.8	0.038	205	20
3	N ₂	CF ₄	7.6	0.037	205	11.0
4	N ₂	CF ₄	7.5	0.037	202	10.0
5	N ₂	CF ₄	7.3	0.035	208	8.0
6	N ₂	CF ₄	0.5	0.003	166	7.0
7	N ₂	CF ₄	0.1	0.0005	200	11.5
8	N ₂	CF ₄	1	0.0052	192	12.5
9	N ₂	CF ₄	0.3	0.0016	187	11.0
10	N ₂	CF ₄	8	0.072	110	11.0
11	N ₂	CF ₄	9	0.09	100	11.2
12	N ₂	CF ₄	7	0.037	189	11.3
13	N ₂	CHF ₃	7.3	0.0365	200	11.4
14	N ₂	C ₂ F ₆	5	0.036	180	11.5
15	N ₂	SF ₆	0.08	0.0004	200	11.0
16	N ₂	NF ₃	7.5	0.038	192	12.0
17	N ₂	C ₃ F ₈	7.5	0.034	220	11.3
18	O ₂	CF ₄	7.5	0.035	214	11.0
19	H ₂ O	CF ₄	7.5	0.025	300	12.0
20	N ₂	CF ₄	7.5	0.03	250	11.0
21	N ₂	CF ₄	7.5	0.031	242	10.0
22	N ₂	CF ₄	15	0.038	394	11.0
23	N ₂	CF ₄	100	0.038	2631	12.0
24	N ₂	CF ₄	7.3	0.036	202	11.5
25	N ₂	CF ₄	1.46	0.007	208	12.0
26	N ₂	CF ₄	5	0.04	182	11.7
27	N ₂	CF ₄	0.08	0.0004	200	11.0
28	N ₂	CF ₄	7	0.037	189	20
29	N ₂	CF ₄	7.4	0.037	200	11.0
30	N ₂	CF ₄	7	0.038	192	7.0
31	N ₂	CF ₄	7.4	0.057	149	7.2
* 32	N ₂	CF ₄	0.0007	0.000014	50	80

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0098】表1、表2から明らかなように、保護膜を形成しない試料No. 1では、ガス選択率の変化率が70%と大きいものであった。また、高分子の分離膜からなるフィルタである試料No. 32では、ガス透過率が低く、かつガス選択率の変化率が大きいものであった。

【0099】これに対し、本発明のガス分離フィルタは、Aガスの透過率が $0.08 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、特に $5 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上、A/Bが100以上、特に150以上、Aガスの5時間後における選択率の低下が20%以下、特に10%以下の優れた特性を有するものであった。

【0100】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明のガス分離フィルタによれば、無機分離膜からなることからガスの

透過速度が速く、ガス分離性能が高く、耐熱性の高いものとなる。また、無機分離膜表面に腐食性ガスに対する耐食性の高い耐食性保護膜を被着形成することによって、前記無機分離膜が腐食することを防止でき、高いガス分離性能を有するとともに、長期にわたって高いガス分離性能を維持できる。

【0101】また、前記細孔径を所定の範囲内に容易に制御できることから、特定ガスの透過の選択性が向上する。さらにまた、分離膜中にZrを含有させることにより、さらに耐食性、耐水性、耐熱性にも優れるガス分離フィルタを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガス分離フィルタの拡大断面図である。

21

22

【図 2】本発明のガス分離フィルタを組み込んだガス分離装置の概略断面図である。

【符号の説明】

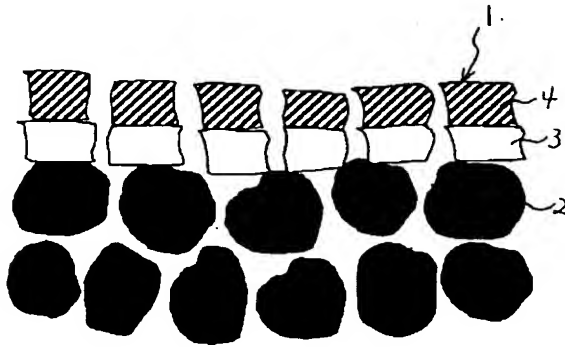
1 ガス分離フィルタ

2 多孔質支持体

3 無機分離膜

4 耐食性保護膜

【図 1】



【図 2】

